

POSTERS

EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DES SULFATES DANS LES MÂCHEFERS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES

G.Pépin - B.Bartet

INERIS

Parc technologique ALATA - BP N°2 - 60550 Verneuil en Halatte

INTRODUCTION

Les mâchefers constituent le tonnage essentiel des résidus solides obtenus après incinération des ordures ménagères. De nombreuses sociétés de traitement de valorisation et de recyclage des déchets ont développé une activité importante pour le traitement et l'emploi de ces matériaux de substitution en technique routière. Compte-tenu de leur caractère potentiellement polluant, la valorisation des mâchefers a été soumise par la réglementation à des restrictions liées à leur comportement en lixiviation. Au cours de nombreuses études, les praticiens de la valorisation du traitement et du stockage des mâchefers ont noté l'accroissement de la quantité d'ions sulfates potentiellement solubilisables, au fur et à mesure du vieillissement des stocks. La présente étude explicite les mécanismes à l'origine de ce phénomène.

LES HYPOTHÈSES MÉCANISTIQUES

Au cours d'une étude sur la spéciation des éléments dans un mâchefer, EIGHMY et al (1994) ont montré que les espèces majoritaires contrôlant le relargage des sulfates sont, selon la provenance du mâchefer et la marche du four de production, les diverses formes (hydratées ou non) du sulfate de calcium, depuis la forme anhydre (CaSO_4) jusqu'au gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). La connaissance du mécanisme de relargage des sulfates implique donc la connaissance de leurs formes prédominantes au sein du mâchefer.

L'étude des systèmes $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CaSO}_4\text{-CO}_2$ nous amène à proposer les deux hypothèses mécanistiques suivantes :

- ◇ Hypothèse A : L'hydratation progressive du sulfate de calcium avec transformation allotropique conduit à la formation de composés hydratés plus solubles,
- ◇ Hypothèse B : La réaction du dioxyde de carbone de l'air (carbonatation) avec les bases présentes (en particulier la chaux libre) déplace les équilibres chimiques vers la dissociation du sulfate de calcium et accroît ainsi sa solubilité.

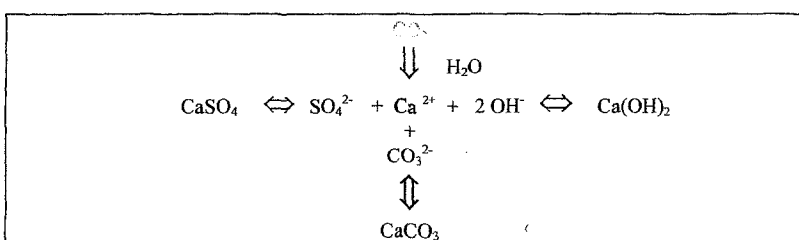


Figure 1: diagramme des équilibres chimiques

ETUDE EXPERIMENTALE

Afin de valider les hypothèses de l'étude théorique, la technique choisie pour l'étude des mâchefers est l'analyse par diffraction de rayon X (XRD : X Ray Diffraction).

Etude préliminaire

Des mâchefers provenant de divers stocks d'origine et d'âge différents ont été préparés suivant un protocole fixé et analysés par XRD. Le spectre des échantillons de mâchefers vieillis permet d'identifier des caractéristiques communes aux quatre lots bien qu'ils aient des origines diverses. On retrouve dans ces quatre spectres une intensité importante pour les raies du quartz, de la calcite et du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). L'étude réalisée sur le mâchefer frais montre l'existence de quartz, de calcite (carbonate de calcium) et de sulfate de calcium. Ce dernier apparaît nettement sous forme d'anhydrite. Il semble donc que l'existence des formes les plus hydratées du sulfate de calcium soit une caractéristique des stocks de mâchefers vieillis.

Expérience de vieillissement accélérée

A partir d'un stock de mâchefers frais, trois échantillons équivalents de 3 kg de mâchefer brut (notés respectivement MJ01, MJ02 et MJ03) ont été préparés. Afin d'étudier en accéléré, l'influence du vieillissement du mâchefer sur sa composition et notamment sur les formes du sulfate de calcium, deux expériences ont été conduites. Celles-ci ont pour objet d'accélérer les processus naturels de vieillissement du mâchefer et plus particulièrement les réactions avec le CO_2 de l'air. Les manipulations consistent à enrichir, dans une enceinte fermée, l'air ambiant en CO_2 pur (échantillon MJ02) pour l'une et en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (échantillon MJ03) pour l'autre. Les échanges sont ensuite facilités dans la masse du mâchefer par retournements réguliers de l'échantillon grâce à un système de roulement.

L'ensemble de la manipulation a duré 30 jours. Au cours de cette période l'échantillon MJ01 a été conservé en bocal de verre, hermétiquement fermé, à l'abri de la lumière à 4°C.

A l'issue de l'essai, chaque échantillon a été séché à l'air pendant 48 heures à 20°C, broyé en poudre fine à 200 μm puis soumis à une analyse par diffraction X.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Etude qualitative

L'étude du spectre de l'échantillon MJ02 après vieillissement montre que les formes hydratées du sulfate de calcium et notamment le gypse sont prépondérantes au sein de l'échantillon. La comparaison avec le spectre de l'échantillon MJ01 (même lot avant vieillissement) montre qu'après vieillissement la diversité des formes du sulfate de calcium s'est réduite et que l'anhydrite initialement majoritaire a considérablement diminué au profit du gypse, forme désormais prépondérante. Aucune augmentation notable de la présence de calcite n'a été notée pour l'échantillon MJ02. Diverses observations au cours de la manipulation nous ont permis de constater que le balayage bi-quotidien au CO_2 de l'échantillon avait pour effet de sécher rapidement celui-ci.

L'étude de l'échantillon MJ03 montre la présence de calcite en quantité notable dans le matériau. Le fort taux d'humidité maintenu tout au long de l'expérience a favorisé la formation massive de calcite à partir du CO_2 gazeux. On identifie encore la présence de gypse mais plus masquée par la présence majoritaire de la calcite nouvellement formée.

Etude quantitative

Deux sous-échantillons du même lot avant (MJ01) et après vieillissement accéléré (MJ03) ont été préparé simultanément et ont subi le test de lixiviation décrit par la norme X31-210. Les résultats sur les fractions solubilisées en chlorures et sulfates sont représentés à la figure 2.

POSTERS

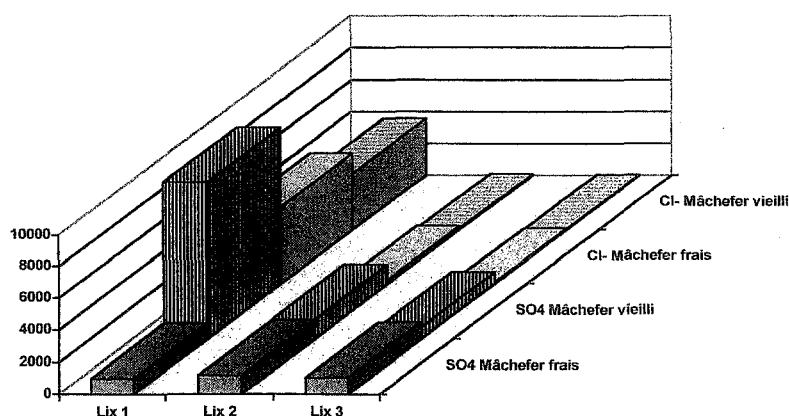


Figure 2: Fractions solubilisées (en mg/kg sec) au cours du test de lixiviation X31-210

Il apparaît clairement que le vieillissement accéléré des mâchefers sous l'action du CO_2 entraîne une modification considérable de la solubilisation des sulfates dans les éluats de caractérisation. Le profil de solubilisation au cours des trois lixiviations est très nettement différent entre les deux échantillons. L'échantillon vieilli de façon accélérée montre un relargage très important lors de la première extraction qui diminue fortement lors de la seconde puis légèrement lors de la troisième. L'échantillon de mâchefers frais possède lui un relargage uniforme pour les trois extractions. La quantité totale solubilisée au cours de la lixiviation est dix fois supérieure pour les mâchefers vieillis par rapport aux mâchefers frais.

Le comportement à la lixiviation des chlorures est quantitativement moins sensible au phénomène de vieillissement accéléré. La variation de comportement des chlorures va dans le sens de la diminution du potentiel de solubilisation et donc améliore les caractéristiques intrinsèques des mâchefers vis à vis de la valorisation. Malgré la légère décroissance du relargage des chlorures, la fraction soluble globale croît légèrement (+ 2 g/kg). L'influence du paramètre sulfate sur ce résultat global est donc vérifiée.

CONCLUSION

L'étude expérimentale a permis de valider, sur différents mâchefers, le bien-fondé des hypothèses A et B formulées dans l'étude théorique.

Elle a mis en évidence, par l'étude comparative par diffraction X de mâchefers vieillis et de mâchefers jeunes et au cours de deux expériences de vieillissement accéléré, l'évolution du sulfate de calcium anhydre vers des formes plus hydratées et plus solubles et notamment vers le gypse (hypothèse A). Elle a confirmé au cours d'une expérience de vieillissement accéléré sur mâchefers maintenus humides, l'effet de la carbonatation des mâchefers (hypothèse B) par le CO_2 de l'air en faisant apparaître que celle-ci dépendait fortement de la présence d'humidité libre au sein du matériau. Enfin l'étude du comportement vis à vis de la lixiviation d'un mâchefer frais et du même mâchefer vieilli de façon accélérée a permis de confirmer l'accroissement important de la solubilité des sulfates et la modification de leur profil de relargage. Il existe donc un risque réel de relargage important de sulfate sous l'effet d'un épisode particulier (pluie importante, crue...) susceptible de représenter un danger pour l'environnement (réactivité des sulfates avec les argiles et certains bétons, charge en sulfates dans les eaux...).